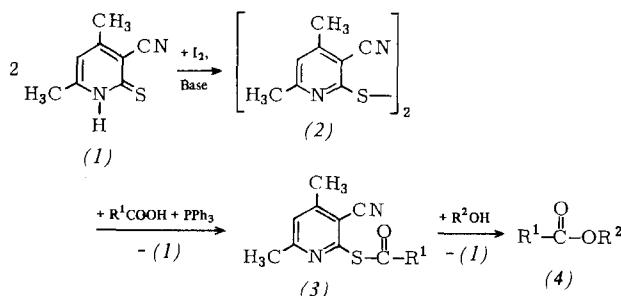


bonitril (1)^[5], dessen Thiolester (3) mit Alkoholen wesentlich schneller reagieren als die Thiolester des 2-Thiopyridons, so daß sich eine Aktivierung mit Silberionen^[3] erübrigt.

Die Thiolester (3) werden aus dem Disulfid (2)^[6] mit Carbonsäuren und Triphenylphosphoran in Toluol bei Raumtemperatur ($c=1$ mol/l) nach der Methode von *Mukaiyama*^[7] in wenigen Minuten gewonnen. Die Ester (4) bilden sich nach Zugabe der Alkohole während 20 h Erhitzen auf 100°C nahezu quantitativ (Valeriansäure-isopropylester >90%)^[8a].



Der Ringschluß zum Makrolacton wurde an 15-Hydroxypentadecansäure untersucht. Die Säure wurde mit (2) verestert und der Thiolester (3) (0.01 M in Toluol) 2 h erhitzt. Es entstanden 60% Pentadecanolid^[8a] neben ca. 10% dimerem Lacton^[8b]. Mäßige Verdünnung (Eintropfen von (3) in siedendes Toluol über 3 h) ergibt 70%^[8a,c] und starke Verdünnung (48 h Eintropfen) 80%^[8a] Pentadecanolid. Die Ausbeuten ändern sich nicht, wenn (3) in verdünnter Lösung erzeugt und lactonisiert wird (langsame Eintropfen von (2) in ein Gemisch von Carbonsäure und Triphenylphosphoran in Toluol).

Infolge der Schwerlöslichkeit des Thiopyridons (1) sind das Disulfid (2) und die Thiolester (3) wesentlich reaktiver als die unsubstituierten Analoga. Die Thiolester (3) reagieren mit vergleichbarer Geschwindigkeit wie die Thiolester des 4-*tert*-Butyl-1-isopropylimidazolin-2-thions^[2], sind aber viel billiger und leichter zugänglich.

Eingegangen am 9. Februar 1979 [Z 176]

- [1] E. J. Corey, K. C. Nicolaou, *J. Am. Chem. Soc.* 96, 5614 (1974).
 [2] E. J. Corey, D. J. Brunelle, *Tetrahedron Lett.* 1976, 3409.
 [3] H. Gerlach, A. Thalmann, *Helv. Chim. Acta* 57, 2661 (1974).
 [4] T. Mukaiyama, M. Usui, K. Saigo, *Chem. Lett.* 1976, 49.
 [5] U. Schmidt, H. Kubitzek, *Chem. Ber.* 93, 1559 (1960).
 [6] U. Schmidt, G. Giesslmann, *Chem. Ber.* 93, 1590 (1960).
 [7] T. Mukaiyama, R. Matsueda, M. Suzuki, *Tetrahedron Lett.* 1970, 1901.
 [8] a) Gaschromatographisch bestimmt; b) massenspektroskopisch identifiziert; c) chromatographisch isoliert.

Kronenether mit fluktuerender Ringgröße „Atmende Kronenether“^[**]

Von Gerhard Schröder und Walter Witt^[*]

Professor Horst Pommer zum 60. Geburtstag gewidmet

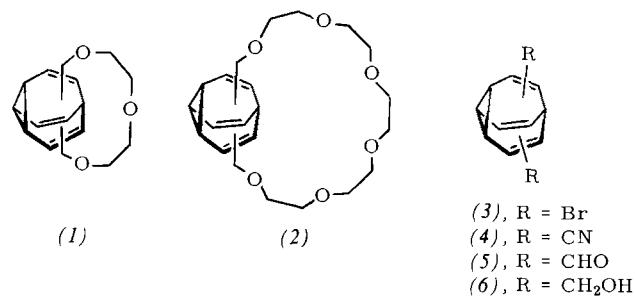
Die Ringgröße eines cyclischen Systems ist im allgemeinen durch die Zahl der Ringglieder festgelegt. Wir stellen die beiden ersten Beispiele einer Verbindungsklasse vor, bei der prinzipiell die Zufuhr thermischer Energie ($E_a < 20$ kcal/mol) genügt, um die Ringgröße reversibel zu variieren. Das von *Doering*^[1] konzipierte Bullvalen-Prinzip war für uns Anreiz und Anstoß^[2] zur Synthese der „atmenden“ Ringe Bullvaleno[11-13]kron-3 (1) und Bullvaleno[20-22]kron-6 (2). (1) und (2) sind disubstituierte Bullvalene mit zwei gleichen Substituenten. Für

[*] Prof. Dr. G. Schröder, Dipl.-Chem. W. Witt

Institut für Organische Chemie der Universität
Richard-Willstätter-Allee 2, D-7500 Karlsruhe 1

[**] Diese Arbeit wurde von der BASF AG, Ludwigshafen, unterstützt.

solche Bullvalene sind zwölf Positionsisomere, d. h., je vier 1,2-, 1,3- und 1,4-Isomere, zu formulieren^[2,3]. Die fluktuationsfähigen Kronenether (1) und (2) verändern ihre Ringgröße im makrocyclischen Teil zwischen den Grenzwerten 11 und 13 bzw. 20 und 22.



Die Synthesen von (1) und (2) folgen konventionellen Wegen zur Darstellung von Kronenethern^[4]. Schlüsselverbindung ist Bullvalendimethanol (6).

Ausgehend von Dibrombullvalen (3)^[5] erhält man durch Umsetzung mit Natrium-dicyanocuprat^[6] in Dimethylformamid (8 h bei 160°C) im Molverhältnis 1:2,4, Extraktion mit Ether und Chromatographie an Silicagel (Ether/Pentan 3:2) das Dinitril (4). Reduktion von (4) mit 2,2 Äquivalenten Diisobutylaluminiumhydrid in Toluol bei 40°C führt in nahezu quantitativer Ausbeute zu (5). Durch Reduktion von (5) mit einer Suspension von 0,56 Äquivalenten LiAlH₄ in Ether bei -40°C, Hydrolyse bei -25°C und Chromatographie an Silicagel (Ether) entsteht Bullvalendimethanol (6).

(6) wird mit 1,0 Äquivalenten Diethyleneglycol-ditosylat und 2,2 Äquivalenten NaH in Dimethylsulfoxid (DMSO) umgesetzt (4 Tage bei 40°C). Extraktion mit Dichlormethan und Chromatographie an Silicagel (Essigester) führt zu (1). Analog erhielten wir den Kronenether (2) durch Umsetzung von (6) mit Pentaethylenglycol-ditosylat.

Tabelle 1. Physikalische Daten der Verbindungen (1), (2), (4), (5), (6).

- (1): farblose Kristalle, $F_p=84^\circ\text{C}$ (aus Ether/Pentan); Ausbeute 9%; ¹H-NMR (160°C, [D₆]-DMSO): $\delta=4.18$ (br. s, 8 H, Bullvalen-H), 3.91 (s, 4 H, Methylen-H), 3.60 (m, 8 H, Ethylen-H); ¹H-NMR (-40°C, CD₂Cl₂): $\delta=5.85$ (schmales m, 4.3 H, olef. H), 4.35-2.92 (m aus vielen schmalen Einzelbändern unterschiedlicher Intensität, 12 H, Methylen- und Ethylen-H), 2.78 (m, 0.9 H, aliph. Bullvalen-H), 2.19 (m, 2.8 H, aliph. Bullvalen-H); IR (KBr): 3030, 2940-2840, 1650 cm^{-1} ; UV (Methanol): $\lambda=230$ nm ($\epsilon=3800$)
 (2): farbloses, hochviskoses Öl, $K_p=110^\circ\text{C}/10^{-3}$ Torr; Ausbeute 20%; ¹H-NMR (120°C, [D₆]-DMSO): $\delta=4.18$ (br. s, 8 H, Bullvalen-H), 3.83 (s, 4 H, Methylen-H), 3.58 (s, 20 H, Ethylen-H); ¹H-NMR (-40°C, CD₂Cl₂): $\delta=5.85$ (m, 4.5 H, olef. H), 4.40-3.80 (m, 4 H, Methylen-H), 3.58 (m, 20 H, Ethylen-H), 2.65 (m, 0.8 H, aliph. Bullvalen-H), 2.20 (m, 2.7 H, aliph. Bullvalen-H); IR (Film): 3020, 2860, 1630 cm^{-1} ; UV (Methanol): $\lambda=230$ nm ($\epsilon=3500$)
 (4): farblose Nadeln, $F_p=134^\circ\text{C}$ (aus Ether); Ausbeute 45%; ¹H-NMR (120°C, [D₆]-DMSO): $\delta=4.68$ (br. s); ¹H-NMR (-30°C, CD₂Cl₂): $\delta=7.20-6.65$ (m, 2 H, olef. H), 6.35-5.70 (m, 2 H, olef. H), 3.05-2.40 (m, 4 H, aliph. H); IR (KBr): 2200, 1615 cm^{-1} ; UV (Methanol): $\lambda_{\text{max}}=245$ ($\epsilon=6300$), 255 sh nm (5600)
 (5): farblose Kristalle, $F_p=119^\circ\text{C}$ (aus Toluol); ¹H-NMR (120°C, [D₆]-DMSO): $\delta=9.13$ (s, 2 H, Aldehyd-H), 4.80 (br. s, 8 H, Bullvalen-H); ¹H-NMR (-30°C, CD₂Cl₂): $\delta=9.30$ (s, 0.3 H, Aldehyd-H), 9.10 (s, 1.7 H, Aldehyd-H), 7.02-6.68 (m, 2 H, olef. H), 6.15-5.55 (m, 2 H, olef. H), 4.16 (aufgespaltenes d, $J=8$ Hz, 0.6 H, aliph. H), 3.50 (m, 0.6 H, aliph. H), 2.95-2.50 (m, 2.8 H, aliph. H); IR (KBr): 3010, 1670, 1625 cm^{-1}
 (6): farbloses Öl, $K_p=100^\circ\text{C}/10^{-3}$ Torr; Ausbeute 92% bezogen auf (4); ¹H-NMR (120°C, [D₆]-DMSO): $\delta=4.25$ (s, 10 H, Bullvalen-H und OH), 3.78 (s, 4 H, Methylen-H); ¹H-NMR (-40°C, CD₂Cl₂): $\delta=5.83$ (m, 4.5 H, olef. H), 4.82 (br. s, 2 H, OH), 4.25-3.56 (5 überlappende pseudo-s unterschiedlicher Intensität, 4 H, Methylen-H), 2.65-1.90 (m, 3.5 H, aliph. Bullvalen-H); IR (Film): 3300, 3010, 2900, 2850, 1630 cm^{-1} ; UV (Methanol): $\lambda=230$ nm ($\epsilon=3200$)

Die Kronenether (1) und (2) zeigen ebenso wie die Vorstufen (3) bis (6) temperaturabhängige ¹H-NMR-Spektren (Tabelle 1). Besonders stark temperaturabhängig sind die Resonanzsignale der Bullvalenprotonen und im Fall von (1), (2) und (6) zusätzlich die der Protonen der am Bullvalensystem plazierten Methylengruppen. Im Gegensatz zu allen anderen Substituenten zeigt die CH₂OH-, CH₂OCH₃- sowie CH₂OAc-Gruppe, wenn sie der einzige Substituent des Bullvalens ist, keine Präferenz für bestimmte Positionen^[7]. Dieser Befund, die nach Modellbetrachtungen hinreichende Ringgröße für den makrocyclischen Teil in (1) und (2) sowie die Temperaturabhängigkeit der ¹H-NMR-Spektren sind überzeugend genug, um (1) und (2) als „atmende“, ihre Ringgrößen in bestimmten Grenzen variierende Kronenether bezeichnen zu können^[8].

Ein Studium der temperaturabhängigen ¹H-NMR-Spektren von (1) und (2) in Gegenwart von Alkalimetallionen bietet sich an. Wir vermuten, daß insbesondere (2) befähigt ist, sich an verschiedenen großen Kationen zu adaptieren.

Eingegangen am 29. Dezember 1978 [Z 180a]
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

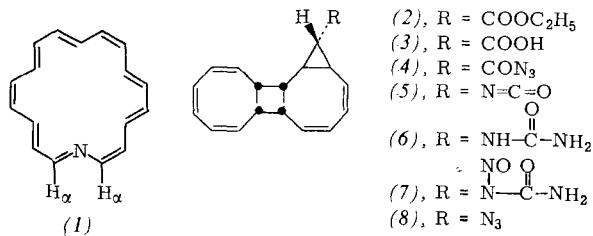
- [1] W. von E. Doering, W. R. Roth, *Tetrahedron* 19, 715 (1963).
- [2] Erste Hinweise auf die zu erwartenden Eigenschaften von Makrocyclen mit anellierte Bullvalengruppierung siehe J. F. M. Oth, R. Merényi, H. Rötteler, G. Schröder, *Chem. Ber.* 100, 3538 (1967).
- [3] G. Schröder, J. F. M. Oth, *Angew. Chem.* 79, 458 (1967); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 6, 414 (1967).
- [4] C. J. Pedersen, J. Am. Chem. Soc. 89, 2495 (1967); siehe z. B. D. J. Cram, J. M. Cram, *Acc. Chem. Res.* 11, 8 (1978); D. A. Laidler, J. F. Stoddart, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1977, 481; W. Hain, R. Lehner, H. Rötteler, G. Schröder, *Tetrahedron Lett.* 1978, 625.
- [5] J. F. M. Oth, R. Merényi, G. Engel, G. Schröder, *Tetrahedron Lett.* 1966, 3377.
- [6] L. A. Paquette, G. H. Birnberg, *J. Org. Chem.* 40, 1709 (1975).
- [7] G. Schröder, H. Focke, J. F. M. Oth, *Tetrahedron Lett.* 1975, 2403. Unsere Begründung lautet: Der induktive Effekt dieser drei Gruppen ist von Null wenig verschieden und damit ähnlich wie bei Wasserstoff.
- [8] In diesem Zusammenhang sei auf den relativ schnellen Mischungsprozeß der Protonenresonanzsignale des Bullvalenedicarbonsäureanhydrids verwiesen. Aufgrund der Ringgröße des Anhydridrings kommen für den Austauschprozeß nur 1,2- und keine 1,3- oder 1,4-Positionsisomere in Frage; E. Vogel, W. Grimmel, W. Meckel, H. J. Riebel, J. F. M. Oth, *Angew. Chem.* 78, 599 (1966); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 5, 590 (1966).

Aza[18]annulene^[**]

Von Walter Gilb und Gerhard Schröder^[*]

Professor Horst Pommer zum 60. Geburtstag gewidmet

Höhergliedrige, monocyclische Vinyloge des Pyridins mit (4n+2)π-Elektronen waren bisher unbekannt. Man darf jedoch erwarten, daß der Gültigkeitsbereich der Hückel-Regel – wie bereits früher vermutet^[1] – bei diesen Verbindungen und bei den carbocyclischen Annulen ungefähr übereinstimmt.



[*] Prof. Dr. G. Schröder, Dipl.-Chem. W. Gilb
Institut für Organische Chemie der Universität
Richard-Willstätter-Allee 2, D-7500 Karlsruhe 1
[**] Diese Arbeit wurde von der BASF AG, Ludwigshafen, unterstützt.

Kürzlich beschrieben Vogel et al.^[2], Helmkamp et al.^[3a] sowie Muchowski et al.^[3b] überbrückte Aza[10]annulene. Wir berichten nun über Synthese und Eigenschaften des Aza[18]-annulens (1). Schlüsselschritt ist die Photolyse des tetracyclischen Azids (8).

Mit Diazoessigester in Gegenwart von Kupferpulver bilden sich aus dem 2:2-Dimer des Cyclooctatetraens vier isomere Monoaddukte, von denen (2) das Hauptprodukt ist^[4]. Die Carbonsäure (3)^[4] wird zuerst mit Triethylamin und Chlorameisensäure-ethylester, anschließend mit wäßriger Natriumazidlösung zum Säureazid (4) umgesetzt (95%). Ihre Umwandlung in das Azid (8) gelingt analog der Synthese von Cyclopropylazid aus Cyclopropancarbonsäureazid^[5]. 2 h Erhitzen von (4) in Benzol führt zum Isocyanat (5) (96%), das über das Harnstoffderivat (6) (94%, Etherlösung und NH₃) in den N-Nitrosoharnstoff (7) (nicht isoliert, mit N₂O₄ in Ether) umgewandelt wird. Nach der Reaktion von (7) in Methanol mit Lithiumazid und Säulenchromatographie (SiO₂, Pentan/Ether = 19:1) wird (8) als farbloses Öl isoliert [25% bezogen auf (6)].

Bestrahlung von (8) bei -80°C in Pentan (5 · 10⁻⁴ M) mit einer Hg-Niederdrucklampe liefert nach dem Einengen der Pentanphase und Säulenchromatographie (SiO₂, Pentan/Ether = 19:1) des flüssigen Rückstandes kristallines, schwarzgrünes Aza[18]annulen (1) (28%) (siehe Tabelle 1).

Tabelle 1. Physikalische Daten der Verbindungen (1), (4), (5), (6), (8), (9) = (10).

- (1): schwarzgrüne Nadeln, Fp ≥ 200°C (Zers., aus Pentan); ¹H-NMR (28°C, CDCl₃): δ = -1.84 (m, 5H₁), 8.86 (m, 10H₂), 10.05 (d, J = 5.2 Hz, 2H₃ = 2H₆); UV (Dioxan): λ_{max} = 276 (ε = 7400), 329 (sh, 20200), 349 (sh, 43000), 374 (140000), 410 (sh, 11400), 467 (11400), 611 (720), 682 nm (580); IR (CHCl₃): 3005, 1310, 950 cm⁻¹
- (4): Fp = 74°C (Zers.); ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.25 (m, 1H), 2.20 (m, 3H), 3.40 (m, 3H), 5.20–6.30 (m, 10H); UV (Dioxan): λ = 227 nm (sh, ε = 1600); IR (CHCl₃): 2140, 1690 cm⁻¹
- (5): gelbliches Öl, ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.73 (m, 2H), 2.28 (m, 1H), 3.38 (m, 4H), 5.12–6.16 (m, 10H); UV (Dioxan): λ = 260 nm (sh, ε = 3250); IR (CCl₄): 2255 cm⁻¹
- (6): Fp = 213°C (Zers., aus Dioxan); ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.78 (m, 2H), 2.25 (d eines t, J = 4.2 und 1.0 Hz, 1H), 3.46 (m, 4H), 4.62 (br. s, 2H, NH₂) 4.77 (br. s, 1H, NH), 5.45–6.05 (m, 10H); UV (Dioxan): λ = 249 nm (sh, ε = 2100); IR (KBr): 3480, 3180, 1674 cm⁻¹
- (8) (+ Epimer): farbloses Öl, ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.69 (m, 2H), 2.56 (m, 2H), 3.42 (m, 3H), 5.13–6.40 (m, 10H); UV (Methanol): λ = 251 nm (sh, ε = 4000); IR (CHCl₃): 2090 cm⁻¹
- (9) = (10): schwarzviolette Kristalle, Fp ≥ 180°C (Zers.); ¹H-NMR ([D₆]-Dimethylformamid, -50°C): δ = -4.24 (m, 5H₁), -3.60 (pseudo-t, J = 12 Hz, 0.8H₁), -0.81 (br. s, 0.1–0.2H, inneres NH), 9.76–10.71 (m, 10H₂), 10.90 (dd, J = 12.6 und 5.5 Hz, 0.8H₃ = 0.8H₆), 11.49 (dd, J = 13.5 und 6.5 Hz, 0.4H₃ = 0.4H₆), 19.0 (br. s, ca. 0.8H, äußeres NH)

Das ¹H-NMR-Spektrum von (1) ist strukturbeweisend. Die Differenz der Schwerpunkte der Resonanzsignale für die 5 inneren (H₁) und 12 äußeren Protonen (H₂) beträgt ca. 11 ppm. Das Molekül ist ebenso wie [18]Annulen^[6] diatrop. Das Dublett zweier äußerer Protonen geht auf die zum Stickstoff α -ständigen Protonen (H₂) zurück. Die Kopplungskonstante beweist *cis*-Anordnung von H₂ und H₃; der Stickstoff besetzt somit im Aza[18]annulen eine interne Position. Das ¹H-NMR-Spektrum von (1) ist praktisch temperaturunabhängig. (1) verhält sich somit wie 1,2-disubstituierte [18]Annulen^[7].

